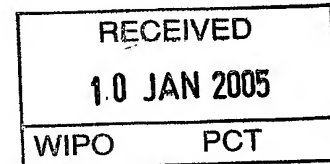


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/14327

16 DEC 2004

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 60 043.4

Anmeldetag: 18. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE;
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften eV, 80539 München/DE.

Bezeichnung: Mit Polyadditionsprodukten umhüllte Pigmente,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

IPC: C 09 D, C 09 B, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Primärdispersionen von Polymer-
umhülltem Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 5
- (a) wenigstens ein mehrwertiges Isocyanat und
(b) wenigstens eine Verbindung mit Isocyanat-reaktiven Gruppen, ausgewählt
aus Polyetherolen, Polyesterolen, mehrwertigen Alkoholen mit bis zu
8 C-Atomen, Polycarbonat-Diolen, Polyhydroxyolefinen, Polyhydroxy-
urethanen, Polyisobutendiolen, Polysiloxanen mit im Mittel mindestens
10 2 Hydroxylgruppen pro Molekül und Polyesterdiolen auf Lactonbasis
- mit Pigment, Wasser und gegebenenfalls einer oder mehreren oberflächenakti-
ven Substanzen vermischt und (a) und (b) miteinander umsetzt.
- 15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man (a) und (b) mit
Wasser und Pigment unter Bildung einer Miniemulsion mit einem mittleren Durch-
messer der Monomertröpfchen im Bereich von 20 bis 1000 nm vermischt.
- 20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei
mindestens einem Pigment um ein organisches Pigment oder um Ruß handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
man Pigment in vordispersierter Form einsetzt.
- 25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
man mit einer Verbindung (a) oder (b) als oberflächenaktiver Substanz arbeitet.
- 30
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
man als Komponente (c) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monome-
re zusetzt.
7. Wässrige Primärdispersion, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 6.
- 35
8. Wässrige Primärdispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie
einen Wassergehalt im Bereich von 30 bis 95 Gew.-% aufweist.
- 40
9. Verwendung von wässrigen Primärdispersionen nach Anspruch 7 oder 8 zur Zu-
richtung von Leder.

Q₆

2

10. Leder, zugerichtet unter Verwendung von mindestens einer wässrigen Primärdispersion nach Anspruch 7 oder 8.
- 5 11. Verwendung von wässrigen Primärdispersionen nach Anspruch 7 oder 8 im Textildruck.
12. Textil, koloriert unter Verwendung von mindestens einer wässrigen Primärdispersion nach Anspruch 7 oder 8.
- 10 13. Druckpaste, enthaltend mindestens eine wässrige Primärdispersion nach Anspruch 7 oder 8.
14. Faserige Substrate, beschichtet unter Verwendung von mindestens einer wässrigen Primärdispersion nach Anspruch 7 oder 8.
- 15 15. Verwendung von wässrigen Primärdispersionen nach Anspruch 7 oder 8 als oder zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.
- 20 16. Tinten für das Ink-Jet-Verfahren, bestehend aus oder enthaltend mindestens eine wässrige Primärdispersionen nach Anspruch 7 oder 8.
17. Umhüllte Pigmente, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und anschließender Anwendung eines Trocknungsverfahrens.
- 25 18. Verfahren zur Herstellung von umhüllten Pigmente, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst eine wässrige Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6 herstellt und anschließend durch ein Trocknungsverfahren das umhüllte Pigment isoliert.

Mit Polyadditionsprodukten umhüllte Pigmente, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Primärdispersionen von Polymer-umhülltem Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) wenigstens ein mehrwertiges Isocyanat und
- 10 (b) wenigstens eine Verbindung mit Isocyanat-reaktiven Gruppen, ausgewählt aus Polyetherolen, Polyesterolen, mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 8 C-Atomen, Polycarbonat-Diolen, Polyhydroxyolefinen, Polyhydroxyurethanen, Polyisobutendiolen, Polysiloxanen mit im Mittel mindestens 2 Hydroxylgruppen pro Molekül und Polyesterdiolen auf Lactonbasis

15

mit Pigment, Wasser und gegebenenfalls einer oder mehreren oberflächenaktiven Substanzen vermischt und (a) und (b) miteinander umsetzt.

20

Wässrige Dispersionen von Pigmenten finden zahlreiche Anwendungen, beispielsweise zum Kolorieren von Textil und von Leder. Beispielhaft sei die Verwendung als oder in Tinten für das Ink-Jet-Verfahren genannte, weiterhin als oder in Druckpasten für Textildruckverfahren sowie der Einsatz bei der Zurichtung von Leder. Dabei werden in den modernen Anwendungen anspruchsvolle Forderungen an Pigmentdispersionen gestellt, was beispielsweise die Stabilität der Dispersion als solche und was die spätere geplante Anwendung betrifft. So sollen wässrige Dispersionen möglichst stabil sein und beispielsweise nicht zum Koagulieren neigen. Die Applikation der Pigmentdispersionen soll einfach sein. Applizierte Pigmente sollen möglichst gute Echtheiten aufweisen. Schließlich soll die Herstellung der betreffenden Dispersionen einfach durchzuführen sein.

25

30

Pigmente als solche sind im Allgemeinen in Wasser nicht zu stabilen Dispersionen zu verarbeiten, die den hohen Ansprüchen genügen. Man versucht deshalb, sie mit Hilfe von Dispergiermitteln zu dispergieren.

35

M. Antonietti schlug auf der Veranstaltung In-Cosmetics am 03./04.04.2003 in Paris und bei der Konferenz "Nanotechnologie für Beschichtungen" am 12.06.2003 vor, Ruß mit solchen Polyurethanen zu umhüllen, die durch Polyaddition von Isophorondiisocyanat und Dodecan-1,12-diol in Miniemulsion hergestellt werden. Der offenbarte umhüllte Ruß ist jedoch für das Ink-Jet-Verfahren nicht gut verwendbar, und die Reibechtheiten von bedruckten Textilien sind nur mäßig. Die erhaltenen Polyurethane sind im Allgemeinen zu spröde.

40

Aus F. Tiarks *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 51 ff. ist bekannt, dass man Ruß durch Polymere verkapseln kann, die man durch Polymerisation von Polyurethanen aus einem Polyesterol und Isophorondiisocyanat in 2-Butanon herstellt, durch Verdampfen des Ketons isoliert, in Cyclohexan aufnimmt, trocknet und durch Verdampfen des Cyclohexans isoliert. Mit Hilfe der so hergestellten Polyurethane lässt sich mit Hilfe von Tensid und durch Anwendung von Ultraschall eine Miniemulsion herstellen, in der Ruß dispergiert werden kann. Das offenbarte Verfahren ist jedoch ziemlich umständlich.

10 Bechthold *et al.* schlagen in *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *155*, 549 ff. vor, CaCO_3 und Ruß mit Hilfe von durch Miniemulsionspolymerisation hergestelltem Polystyrol zu verkapseln. Die mechanischen Eigenschaften des so erhältlichen verkapselten Rußes sind jedoch für praktische Zwecke ungenügend; es lassen sich keine haltbaren Beschichtungen herstellen.

15 Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von dispergierten Pigmenten bereit zu stellen, das die oben genannten Nachteile vermeidet. Weiterhin bestand die Aufgabe, dispergierte Pigmente bereit zu stellen. Schließlich bestand die Aufgabe, Verwendungen für dispergierte Pigmente bereit zu stellen.

20 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Als mehrwertige Isocyanate (a) kommen hauptsächlich Diisocyanate in Frage, aber auch Verbindungen mit drei oder vier Isocyanatgruppen. Besonders bevorzugte Diisocyanate sind beispielsweise aromatische und aliphatische Diisocyanate. Als aromatische Di- und Triisocyanate seien 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), para-Xylylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI) und Triisocyanatotoluol, als aliphatische Diisocyanate seien Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)propan, 2,2,4-Trimethylhexandiisocyanat, 2,4,4-Trimethylhexandiisocyanat und Gemische der vorstehend genannten Trimethylhexandiisocyanate, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4,4- und 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 2,4'-Methylenbis-(cyclohexyl)diisocyanat, cis-Cyclohexan-1,4-diisocyanat, trans-Cyclohexan-1,4-diisocyanat und 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI) beispielhaft genannt.

Natürlich kommen auch Gemische der vorstehend genannten mehrwertigen Isocyanate in Frage. Als Gemische der vorstehend genannten mehrwertigen Isocyanate sind insbesondere Mischungen von Strukturisomeren von 2,4-Toluylendiisocyanat und Triisocyanatotoluol genannt, beispielsweise Gemische aus 80 mol-% 2,4-Toluylendiisocyanat und 20 mol-% 2,6-Toluylendiisocyanat oder Mischungen aus cis- und trans-

3

Cyclohexan-1,4-diisocyanat; weiterhin Mischungen von 2,4-Toluylendiisocyanat oder 2,6-Toluylendiisocyanat mit aliphatischen Diisocyanaten wie beispielsweise Hexamethylenendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat.

- 5 Als mehrwertige Isocyanate (a) kann man auch solche mehrwertigen Isocyanate einsetzen, die neben freien Isocyanatgruppen verkappte Isocyanatgruppen aufweise, z.B. Isocyanurat-, Biuret-, Harnstoff-, Allophanat-, Uretidion- oder Carbodiimidgruppen.

- 10 Von Verbindungen mit Isocyanat-reaktiven Gruppen (b) wird wenigstens eine Verbindung gewählt aus Polyetherolen, Polyesterolen, mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 8 C-Atomen, Polycarbonat-Diolen, Polyhydroxyolefinen, Polyhydroxyurethanen, Polyisobutendiolen, Polysiloxanen mit im Mittel mindestens 2 Hydroxylgruppen pro Molekül und Polyesterdiolen auf Lactonbasis.

- 15 Vorzugsweise handelt es sich bei Verbindungen mit Isocyanat-reaktiven Gruppen um Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei Isocyanatreaktiven Gruppen pro Molekül. Verbindungen (b) können jedoch auch mehr als zwei Isocyanat-reaktive Gruppen pro Molekül aufweisen.

- 20 Polyetherole sind beispielsweise durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin in Gegenwart eines geeigneten Katalysators wie beispielsweise BF_3 erhältlich. Auch Polyetherole, die durch Copolymerisation von einem oder mehreren der vorgenannten Verbindungen erhältlich sind, sind geeignet. Weiterhin sind Polyetherole geeignet, die sich durch Polymerisation von mindestens einem der vorgenannten Verbindungen in Gegenwart von einer
- 25 Verbindung mit mindestens zwei aciden Wasserstoffatomen erhalten lässt, beispielsweise von Wasser, Ethylenglykol, Thioglykol, Mercaptethanol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, Ethylendiamin, Anilin oder 1,2-Di-(4-Hydroxyphenyl)propan.

- 30 Bevorzugte Polyetherole sind beispielsweise gewählt aus Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol, Polytetrahydrofuran sowie Mischprodukte, beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von Ethylenoxid und Propylenoxid in Gegenwart von BF_3 . Geeignete Polyetherole sind auch Umsetzungsprodukte von mit C_1 - C_4 -Alkylenoxid, insbesondere mit Ethylenoxid. Bevorzugte Polyetherole können ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 250 bis 5000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von
- 35 500 bis 2500 g/mol aufweisen.

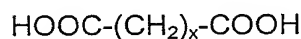
- 40 Bevorzugte Polyesterole sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Bd. A21, S. 228-230 unter dem Begriff „Hydroxypolyester“ (Deutsch: „Hydroxylpolyester“) beschrieben; die Begriffe Polyesterole und Hydroxypolyester werden im Folgenden äquivalent verwendet. Vorzugsweise setzt man solche

Polyesterole ein, die man durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren oder reaktiven Derivaten von zweiwertigen Carbonsäuren, beispielsweise mit Anhydriden oder Dimethylestern von zweiwertigen Carbonsäuren. Die eingesetzten zweiwertigen Carbonsäuren bzw. ihre reaktiven Derivate können sich von

5 aromatischen oder aliphatischen zweiwertigen Carbonsäuren ableiten, und sie können einen oder mehrere Substituenten tragen. Beispiele für geeignete zweiwertige Carbonsäuren sind Korksäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure, Alkenylbernsteinsäure wie beispielsweise Methylen-

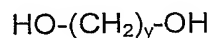
10 bernsteinsäure (Itaconsäure). Ganz besonders bevorzugte Anhydride sind beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endo-Methylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid. Besonders bevorzugte Dimethylester sind beispielsweise Terephthalsäuredimethylester und Isophthalsäuredimethylester.

15 Besonders bevorzugte mehrwertige aliphatische Carbonsäuren sind solche der allgemeinen Formel



20 wobei x eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 ist, bevorzugt 2 bis 10. --

Als mehrwertige Alkohole zum Aufbau von Polyesterolen kommen beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, cis-But-2-en-1,4-diol, trans-But-2-en-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol, 2-Methylpropan-1,3-diol, Octan-1,8-diol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Di-(hydroxymethyl)cyclohexane wie beispielsweise cis- und trans-1,4-Di(hydroxymethyl)cyclohexan in Frage. Bevorzugt sind Dirole der allgemeinen Formel



30 wobei y eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 8 ist, bevorzugt 2 bis 4.

Besonders gut geeignete Polyesterole können ein Molekulargewicht M_n im Bereich von

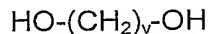
35 500 g/mol bis 5000 g/mol haben.

Verbindungen (b) können weiterhin gewählt werden aus der mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 8 C-Atomen, Polycarbonat-Diolen, Polyhydroxyolefinen, Polyhydroxyurethanen, Polyisobutendiolen, Polysiloxanen mit im Mittel mindestens 2 Hydroxylgruppen

40 pro Molekül und Polyesterdiolen auf Lactonbasis.

5

- Als Beispiele geeignete mehrwertige Alkohole mit bis zu 8 C-Atomen sind insbesondere Diole mit bis zu 8 C-Atomen wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, cis-But-2-en-1,4-diol, trans-But-2-en-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol, 2-Methylpropan-1,3-diol, Octan-1,8-diol, Di-(hydroxymethyl)cyclohexane wie beispielsweise cis- und trans-1,4-Di(hydroxymethyl)cyclohexan zu nennen. Bevorzugt sind Diole der allgemeinen Formel

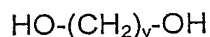


10

wobei y eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 8 ist, bevorzugt 2 bis 4. Aber auch dreiwertige, vierwertige, 5-wertige und bis zu 8-wertige Alkohole sind geeignet wie beispielsweise Glycerin, Trimethylethan, Trimethylpropan, Trimethyl-n-butan, Sorbitol.

15

Geeignete Polycarbonat-Diole sind beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuss an Diolen, bevorzugt an Diolen mit bis zu 8 C-Atomen und ganz besonders mit Diolen der allgemeinen Formel



20

in denen y wie vorstehend definiert ist.

25

Als Beispiele für geeignete Polyhydroxyolefine sind zu nennen: α,ω -Dihydroxybutadiene und Umsetzungsprodukte der Reaktion von Poly(meth)acrylaten mit Diolen. Besonders bevorzugt sind α,ω -Dihydroxy(meth)acrylate.

30

Geeignete α,ω -Dihydroxymethacrylate sind beispielsweise in EP-A 0 622 378 offenbart; die Synthese analog aufgebauter α,ω -Dihydroxyacrylate gelingt analog.

Geeignete Polyhydroxyurethane sind beispielsweise hyperverzweigte Polyurethane, wie sie in EP 1 026 185 A1 als hydroxylfunktionelle dendrimere oder hochverzweigte Polyurethane und EP 1 167 413 A1 als mehrfunktionelle Polyisocyanat-Additionsprodukte beschrieben sind.

35

Geeignete Polyisobutendiole sind beispielsweise solche, die in Kennedy et al., Carbo-cationic Macromolecular Engineering, Hauser Verlag, S. 177 beschrieben sind.

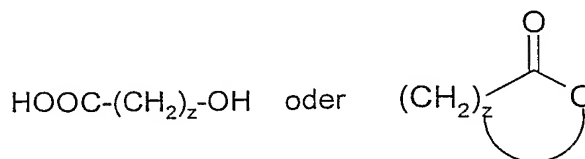
40

Weiterhin sind Polysiloxane mit im Mittel mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül zu nennen, wobei geeignete Polysiloxane im Mittel ein bis hundert Si-Atome (Zahlenmittel) aufweisen und mit C_1 - C_{12} -Alkylgruppen oder mit Phenylgruppen, bevorzugt mit Methylgruppen oder mit Phenylgruppen substituiert sind.

6

Als Beispiele für geeignete Polyesterdiole auf Lactonbasis sind beispielsweise erhältlich durch mit Diol, beispielsweise ein α,ω -C₂-C₁₂-Alkylendiol wie beispielsweise Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder 1,12-Dodecandiol gestartete Polykondensation von Verbindungen der allgemeinen Formel

5



in denen z eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 7 ist und ein oder gegebenenfalls mehrere CH₂-Gruppen durch CH-C₁-C₄-Alkyl ersetzt sein können.

10

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man als Verbindung mit Isocyanat-reaktiven Gruppen eine oder mehrere zusätzliche Verbindungen mit ionischen oder nicht-ionischen (potenziell) hydrophilen Gruppen ein.

15 Bei (potenziell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um (potenziell) ionische hydrophile Gruppen handeln.

Als Verbindungen mit nichtionischen hydrophilen Gruppen kommt insbesondere Polyethylenglykol mit aus vorzugsweise 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten pro Molekül (Gewichtsmittel), in Betracht. Man kann beispielsweise
20 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-% Polyethylenglykol einsetzen, bezogen auf die Summe von (a) + (b).

Andere bevorzugte zusätzliche Verbindungen mit nichtionischen hydrophilen Gruppen sind Reaktionsprodukte aus einem Polyethylenglykol und einem Polyisocyanat, die einen endständig veretherten Polyethylenglykolrest tragen. Derartige Polyisocyanate sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in den Patentschriften US 3,905,929 und US 3,920,598 offenbart.

30 Ionische hydrophile Gruppen sind vor allem anionische Gruppen wie die Sulfonat-, die Carboxylat- und die Phosphatgruppe, beispielsweise in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, sowie kationische Gruppen wie Ammonium-Gruppen, insbesondere protonierte tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen.

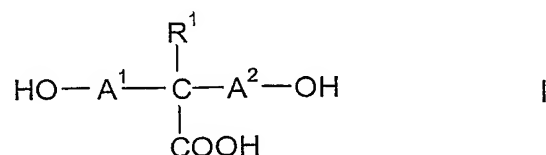
35 Potenziell ionische hydrophile Gruppen sind vor allem solche, die sich durch Neutralisations-, Hydrolyse- oder Quaternisierungsreaktionen in die oben genannten ionischen hydrophilen Gruppen überführen lassen, also z.B. Carbonsäuregruppen oder tertiäre Aminogruppen.

Bevorzugte zusätzliche Verbindungen mit potenziell ionischen Gruppen sind z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S.311-313 und beispielsweise in DE-A 14 95 745 ausführlich beschrieben.

- 5 Als zusätzliche Verbindungen mit potenziell kationischen Gruppen sind vor allem Verbindungen mit tertiären Aminogruppen von besonderer praktischer Bedeutung, beispielsweise: Tris-(hydroxyalkyl)-amine, N,N'-Bis(hydroxyalkyl)-alkylamine, N-Hydroxyalkyl-dialkylamine, Tris-(aminoalkyl)-amine, N,N'-Bis(aminoalkyl)-alkylamine, N-Aminoalkyl-dialkylamine, wobei die Alkylreste und Alkandiyl-Einheiten dieser tertiären Amine
 10 unabhängig voneinander aus 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bestehen. Weiterhin kommen tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether mit vorzugsweise zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie sie z.B. durch Alkoxylierung von zwei an Aminstickstoff gebundene Wasserstoffatome aufweisende Amine, z.B. Methylamin, Anilin oder N,N'-Dimethylhydrazin, in an sich üblicher Weise zugänglich sind, in Betracht. Derartige Poly-
 15 ether weisen im allgemeinen ein zwischen 500 und 6000 g/mol liegendes Molgewicht auf.

- Vorstehend genannte tertiäre Amine werden entweder mit Säuren, bevorzugt starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren oder
 20 starken organischen Säuren oder durch Umsetzung mit geeigneten Quaternisierungsmitteln wie C₁- bis C₆-Alkylhalogeniden oder Benzylhalogeniden, z.B. Bromiden oder Chloriden, in die Ammoniumsalze überführt.

- Als zusätzliche Verbindungen mit potenziell anionischen Gruppen kommen üblicherweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Carbonsäuren und Sulfonsäuren in Betracht, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe oder
 25 mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe tragen. Bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, vor allem mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in der US 3,412,054 beschrieben sind. Insbesondere sind Verbindungen der allgemeinen
 30 Formel I



- in welcher A¹ und A² für eine C₁- bis C₄-Alkandiyl-Einheit, gleich oder verschieden, und
 35 R¹ für eine C₁- bis C₄-Alkyl-Einheit oder Wasserstoff steht, und vor allem Dimethylolpropionsäure (DMPA) bevorzugt.

Weiterhin eignen sich entsprechende Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure.

Weiterhin geeignet sind Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10.000 g/mol und mindestens 2 Carboxylatgruppen, wie aus der DE-A 39 11 827 bekannt. Sie sind durch Umsetzung von Dihydroxylverbindungen mit Tetracarbonsäuredianhydriden wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid im Molverhältnis 2 : 1 bis 1,05 : 1 in einer Polyadditionsreaktion erhältlich. Als Dihydroxylverbindungen sind insbesondere die als Kettenverlängerer aufgeführten Monomere (b2) sowie die Diole (b1) aus DE 39 11 827 geeignet.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man die Komponenten (a) und (b) in einem molaren Verhältnis von 0,8 : 1 bis 3 : 1 ein, bevorzugt von 0,9 : 1 bis 1,5 : 1 ein, ganz besonders bevorzugt in einem molaren Verhältnis von 1 : 1.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man auch bis zu 10 mol-%, bezogen auf (a), Verbindungen zusetzen, die nur eine Isocyanat-reaktive Gruppe aufweisen, beispielsweise Monoalkohole, primäre oder sekundäre Monoamine oder Mercaptane.

Im erfindungsgemäßen Verfahren setzt man außerdem mindestens ein Pigment ein. Unter Pigmenten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch nicht lösliche, dispergierte feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel gemäß der Definition in DIN 55944 zu verstehen. Bevorzugt geht das erfindungsgemäße Verfahren von organischen Pigmenten aus, wobei Ruß mit umfasst ist. Im Folgenden sind Beispiele für geeignete Pigmente genannt.

Organische Pigmente:

– Monoazopigmente:

C.I. Pigment Brown 25;

C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67;

C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und 251;

C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183;

– Disazopigmente:

C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44;

C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242;

C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;

– Anthanthronpigmente:

C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);

– Anthrachinonpigmente:

C.I. Pigment Yellow 147 und 177;

C.I. Pigment Violet 31;

9

| | | |
|----|-----------------------------|---|
| | – Anthrachinonpigmente: | C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31; |
| | – Anthrapyrimidinpigmente: | C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20); |
| | – Chinacridonpigmente: | C.I. Pigment Red 122, 202 und 206; C.I. Pigment Violet 19; |
| 5 | – Chinophthalonpigmente: | C.I. Pigment Yellow 138; |
| | – Dioxazinpigmente: | C.I. Pigment Violet 23 und 37; |
| | – Flavanthronpigmente: | C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1); |
| | – Indanthronpigmente: | C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64 (C.I. Vat Blue 6); |
| 10 | – Isoindolinpigmente: | C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185; |
| | – Isoindolinonpigmente: | C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185; |
| 15 | – Isoviolanthronpigmente: | C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1); |
| | – Metallkomplexpigmente: | C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment Green 8; |
| | – Perinonpigmente: | C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); |
| 20 | – Perylenpigmente: | C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15); C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29; |
| 25 | – Phthalocyaninpigmente: | C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36; |
| | – Pyranthronpigmente: | C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4); |
| 30 | – Thioindigopigmente: | C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3); |
| | – Triarylcarboniumpigmente: | C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; |
| 35 | | C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz); C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb); C.I. Pigment Brown 22. |

Anorganische Pigmente:

- 5 – Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone; Bleiweiß;
- 10 – Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);
- 15 – Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramaringrün; Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Eisenblau (C.I. Pigment Blue 27); Manganblau; Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett; Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Molybdäntrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;
- 20 Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 24, 29 und 31), Chromorange;
- 25 Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157 und 164); Chromtitangelb; Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34), Zinkgelb, Erdalkalichromate; Neapelgelb; Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184);
- 30 - Interferenzpigmente: Metalleffektpigmente auf der Basis beschichteter Metallplättchen; Perlglanzpigmente auf der Basis metalloxidbeschichteter Glimmerplättchen; Flüssigkristallpigmente.

35 Als bevorzugte Pigmente sind dabei Monoazopigmente (insbesondere verlackte BONS-Pigmente, Naphthol AS-Pigmente), Disazopigmente (insbesondere Diarylgelbpigmente, Bisacetessigsäureacetanilidpigmente, Disazopyrazolonpigmente), Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Perinonpigmente, Phthalocyaninpigmente, Triarylcarboniumpigmente (Alkaliblaupigmente, verlackte Rhodamine, Farbstoffsalze mit komplexen Anionen), Isoindolinpigmente und Ruße zu nennen.

40 Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen: Ruß, C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122 und 146, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

Man geht aus von einem oder mehreren Pigmenten, die in partikulärer Form vorliegen, d.h. in Form von Partikeln.

5 Bevorzugt geht man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens von vor-
dispergiertem Pigment aus, das heißt, man dispergiert vor der dem Vermischen mit
u.a. (a) und (b) ein oder mehrere Pigmente in einer Apparatur mit mindestens einem
Additiv, beispielsweise mindestens einem Lösungsmittel, beispielsweise Wasser,
C₁-C₄-Alkanol, Polyetherol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol,
n-Butylacetat vor. Weiterhin kann man mit Dispergieradditiven vordispergieren. Als
10 Dispergieradditive sind beispielsweise Emulgatoren geeignet, die unten näher be-
schrieben werden. Andere geeignete Additive sind Biozide, beispielsweise 1,2-Benz-
isothiazolin-3-on („BIT“) (kommerziell erhältlich als Proxel®-Marken der Fa. Avecia
Lim.) oder dessen Alkalimetallsalze; andere geeignete Biozide sind 2-Methyl-2H-iso-
thiazol-3 („MIT“) und 5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazol-3-on („CIT“).

15 Als geeignete Apparaturen sind beispielsweise Kugelmöhlen, Rührwerkskugelmöhlen,
Ultraschallapparaturen, Hochdruckhomogenisatoren und Ultra-Thurax-Rührer zu nen-
nen.

20 Als geeignete Zeitdauer für das Vordispergieren haben sich beispielsweise ½ Stunde
bis 48 Stunden erwiesen, obwohl auch eine längere Zeitdauer denkbar ist. Bevorzugt
ist eine Zeitdauer für das Vordispergieren von 1 bis 24 Stunden.

25 Druck- und Temperaturbedingungen beim Vordispergieren sind im Allgemeinen unkri-
tisch, so hat sich beispielsweise Normaldruck als geeignet erwiesen. Als Temperaturen
haben sich beispielsweise Temperaturen im Bereich von 10°C bis 100°C als geeignet
erwiesen.

30 Das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Wasser kann in weiten Bereichen gewählt
werden und kann beispielsweise im Bereich von 1:10 bis 1:2 liegen.

Während der Durchführung des Vordispergierens kann man übliche Mahlhilfsmittel
zusetzen.

35 Der mittlere Durchmesser von erfindungsgemäß eingesetztem Pigment liegt nach dem
Vordispergieren üblicherweise im Bereich von 10 nm bis 1,5 µm, bevorzugt im Bereich
von 60 bis 200 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 150 nm.

40 Wünscht man Ruß erfindungsgemäß einzusetzen, so bezieht sich der mittlere Partikel-
durchmesser auf den mittleren Durchmesser der Primärpartikel.

12

Das Gewichtsverhältnis von Pigment zur Summe aus (a) und (b) kann im Bereich von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:3 bis 3:1 und besonders bevorzugt 1:2 bis 2:1 liegen.

Erfindungsgemäß vermischt man (a), (b) und Pigment mit Wasser. Man kann salzhaltiges Wasser einsetzen, bevorzugt ist es jedoch, sogenanntes vollentsalztes Wasser zu verwenden, das man beispielsweise mit Hilfe von Ionentauschern oder durch Destillation erhalten kann.

Man kann zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer oder mehreren oberflächenaktiven Substanzen, im Folgenden auch Emulgatoren genannt, vermischen.

Als Emulgatoren kann man wahlweise anionische, kationische oder nicht-ionische - Emulgatoren einsetzen. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV/1 (Makromolekulare Stoffe), Georg-Thieme-Verlag Stuttgart 1961, S. 192-208 beschrieben.

Geeignete nicht-ionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C_4-C_{12}) sowie ethoxylierte Fettalkohole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 80; Alkylrest: C_8-C_{36}). Beispiele sind die Lutensol®-Marken der BASF Aktiengesellschaft und die Triton®-Marken der Union Carbide.

Geeignete anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C_8 bis C_{12}), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (Ethoxylierungsgrad: 4 bis 30, Alkylrest: $C_{12}-C_{18}$) und ethoxylierter Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C_4-C_{12}), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: $C_{12}-C_{18}$) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C_9-C_{18}).

Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C_6-C_{18} -Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morphiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(*N,N,N*-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, *N*-Cetylpyridiniumchlorid, *N*-Laurylpyridiniumsulfat sowie *N*-Cetyl-*N,N,N*-trimethylammoniumbromid, *N*-Dodecyl-*N,N,N*-trimethylammoniumbromid, *N,N*-Distearyl-*N,N*-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid *N,N'*-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, *Tensid-Taschenbuch*, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, *Emulsifiers & Detergents*, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

13

Die Menge an Emulgator kann man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens so wählen, dass man in der letztlich entstehenden wässrigen Makro- oder Miniemulsion die kritische Micellenbildungskonzentration der betreffenden Emulgatoren im Wesentlichen nicht überschreitet. Man kann jedoch auch größere Mengen an Emulgator einsetzen, beispielsweise bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe an (a) und (b).

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Menge an Emulgator im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von (a) und (b).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine oder mehrere hydrophobe Flüssigkeiten (Costabilisatoren) einsetzen.

Als hydrophobe Flüssigkeiten (Costabilisatoren) kann man solche Stoffe zusetzen, deren Löslichkeit in Wasser bei 25°C oder unter erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen maximal $5 \cdot 10^{-5}$ g/l beträgt, bevorzugt maximal $5 \cdot 10^{-7}$ g/l. Besonders geeignete Beispiele sind Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Hexadecan, n-Tetradecan, n-Dodecahedran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Chlorbenzol, hydrophobe Öle wie beispielsweise Olivenöl, Siloxane ohne freie OH-Gruppen und Silane. Auch blockierte Polyisocyanate kann man als Costabilisatoren einsetzen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Costabilisators ein, bezogen auf die in der wässrigen Miniemulsion enthaltene Summe von (a) und (b). In einer anderen Ausführungsform verzichtet man auf den Einsatz von Costabilisator.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man beim Vermischen einen oder mehrere Schutzkolloide zu. Als Schutzkolloide kann man solche Schutzkolloide verwenden, die in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV/1 (Makromolekulare Stoffe), Georg-Thieme-Verlag Stuttgart 1961, S. 411-420 beschrieben sind.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Menge an Schutzkolloid im Bereich von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die in der wässrigen Miniemulsion enthaltene Summe von (a) und (b).

Vermischt man erfindungsgemäß wenigstens ein mehrwertiges Isocyanat (a), wenigstens eine Verbindung mit Isocyanat-reaktiven Gruppen (b), Pigment, Wasser und gegebenenfalls eine oder mehrere oberflächenaktive Substanzen, so erhält man eine Makroemulsion oder vorzugsweise eine Miniemulsion.

Unter Makroemulsionen im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind solche mehrphasigen Gemische zu verstehen, bei denen der mittlere Durchmesser der Monomertröpfchen im Bereich von über 1 µm bis 1 mm liegt. Unter Miniemulsionen im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind solche mehrphasigen Gemische zu verstehen, bei denen
5 der mittlere Durchmesser der Monomertröpfchen im Bereich von 20 bis 1000 nm liegt, bevorzugt im Bereich von 40 bis 500 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 200 nm. Den mittleren Durchmesser der Monomertröpfchen misst man beispielsweise nach der Methode der quasieleastischen Lichtstreuung (der sogenannte z-mittlere Monomertröpfchendurchmesser dz der unimodalen Analyse der Autokorrelationsfunktion).

10 Unter dem mittleren Durchmesser der Monomertröpfchen soll, wenn man Schutzkolloide, Emulgatoren und/oder hydrophobe Flüssigkeiten (Costabilisatoren) zusetzt, der mittlere Durchmesser der Tröpfchen nicht nur der Monomeren als solchen, sondern von allen hydrophoben Komponenten verstanden werden, die man in Wasser emulgiert.
5

Um (a) und (b) im Anschluss an das Vermischen miteinander umzusetzen, kann man erhitzen oder einen oder mehrere Katalysatoren einsetzen oder erhitzen und einen oder mehrere Katalysatoren einsetzen.
20

Als Katalysatoren kommen in der Polyurethanchemie üblicherweise verwendeten Katalysatoren in Betracht.

25 Üblicherweise in der Polyurethanchemie verwendete Katalysatoren sind beispielsweise organische Amine, insbesondere tertiäre aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine, und Lewis-saure organische Metallverbindungen.

30 Als Lewis-saure organische Metallverbindungen kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinn(IV)-derivate von organischen Carbonsäuren, z.B. Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutytrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat, Dioctylzinn-dilaurat und Dioctylzinn-diacetat. Auch Metallkomplexe wie Acetylacetonate des Eisens, Titans, Aluminiums, Zirkons, Mangans, Nickels und
35 Cobalts sind möglich. Weitere Metallkatalysatoren werden von Blank et al. in *Progress in Organic Coatings*, 1999, 35, 19 ff. beschrieben.

Bevorzugte Lewis-saure organische Metallverbindungen sind Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutytrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Diocytzinn-dilaurat, Zirkon-Acetylacetonat und Zirkon-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat.
40

15

Auch Wismut- und Cobaltkatalysatoren sowie Cäsiumsalze können als Katalysatoren eingesetzt werden. Als Cäsiumsalze kommen dabei solche Verbindungen in Betracht, in denen folgende Anionen eingesetzt werden: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht.

Bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit n gleich 1 bis 20, gehorcht. Besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat.

Als übliche organische Amine seien beispielhaft genannt: Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutan-1,4-diamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethyldodecylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylaminoethoxyethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-methylethanolamin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazindiisopropylether, Dimethylpiparazin, Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Imidazole wie 1,2-Dimethylimidazol, 4-Chlor-2,5-dimethyl-1-(N-methylaminoethyl)imidazol, 2-Aminopropyl-4,5-dimethoxy-1-methylimidazol, 1-Aminopropyl-2,4,5-tributylimidazol, 1-Aminoethyl-4-hexylimidazol, 1-Aminobutyl-2,5-dimethylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)-2-ethyl-4-methylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)imidazol und/oder 1-(3-Aminopropyl)-2-methylimidazol.

Bevorzugte organische Amine sind Trialkylamine mit unabhängig voneinander zwei C_1 - bis C_4 -Alkylresten und einem Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Dimethyl- C_4 - C_{15} -Alkylamin wie Dimethyldodecylamin oder Dimethyl- C_3 - C_8 -Cycloalkylamin. Ebenfalls bevorzugte organische Amine sind bicyclische Amine, die gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom wie Sauerstoff oder Stickstoff enthalten können, wie beispielsweise 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan.

Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehreren der vorstehend genannten Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt verwendet man hydrophobe Katalysatoren, gewählt aus den vorstehend genannten Verbindungen.

5 Katalysatoren setzt man vorzugsweise in einer Menge von 0,0001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe an (a) und (b), ein.

10 Man kann – je nach Beschaffenheit des Katalysators oder der Katalysatoren – den oder die Katalysatoren in fester oder flüssiger Form oder gelöst zusetzen. Geeignete Lösemittel sind mit Wasser nichtmischbare Lösungsmittel wie aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol, Ethylacetat, Hexan und Cyclohexan sowie Carbonsäureester wie beispielsweise Ethylacetat. Geeignete Lösungsmittel sind außerdem mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Aceton und THF. Bevorzugt setzt man den oder die Katalysatoren in fester oder flüssiger Form zu.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man aus (a), (b), Pigment, Wasser, gegebenenfalls eine oder mehrere oberflächenaktive Substanzen, gegebenenfalls Schutzkolloid und gegebenenfalls Costabilisator eine Miniemulsion her. Dabei ist es bevorzugt, die Miniemulsion durch das Einbringen von starken
20 Scherkräften in eine zuvor hergestellte Makroemulsion herzustellen. Es ist möglich, starke Scherkräfte einmal oder wiederholt einzubringen.

Zur Herstellung von Miniemulsionen kann man nach verschiedenen Methoden vorgehen. Gemeinsam ist den Methoden, dass man (a), (b), Wasser, gegebenenfalls Emul-
25 gator, Schutzkolloid, Costabilisator und vordispersiertes Pigment miteinander vermischt und starken Scherkräften aussetzt. Dabei ist es möglich, alle Komponenten gleichzeitig miteinander zu vermischen und danach starken Scherkräften auszusetzen, oder zunächst einige der Komponenten zu vermischen wie beispielsweise vordispersiertes Pigment, (b), Wasser und Emulgator, starken Scherkräften auszusetzen und
30 danach die übrigen Komponenten zuzusetzen.

Starke Scherkräfte kann man auf verschiedene Methoden einbringen. Geeignete Methoden bedienen sich beispielsweise Kavitationsmechanismen oder der Ausnutzung von Druckgradienten oder Schergradienten.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man Wasser mit mindestens zwei weiteren der Komponenten (a), (b), Emulgator, Schutzkolloid, Costabilisator und vordispersiertes Pigment unter Bildung einer Makroemulsion. Anschließend verdichtet man die so hergestellte Makroemulsion auf Drücke von mindestens 500 bar, bevorzugt mindestens 1000 bar, beispielsweise mit Hilfe einer Kolbenpumpe, und ent-
40 spannt sie anschließend durch einen Spalt oder mehrere Spalte oder eine oder mehre-

re Lochblenden und erhält eine Miniemulsion. Man kann hohe Scher- und Druckgradienten beobachten sowie Kavitation im Spalt.

5 Geeignete Apparaturen zur Durchführung des so beschriebenen Einbringens von starken Scherkräften sind Spalthomogenisatoren, beispielsweise der Niro-Soavi Hochdruckhomogenisator Typ NS1001L Panda, und Lochblenden, beispielsweise beschrieben in EP 1 008 380 A2.

10 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man Wasser mit mindestens zwei weiteren der Komponenten (a), (b), Emulgator, Schutzkolloid, Costabilisator und vordispersiertes Pigment unter Bildung einer Makroemulsion. Anschließend verdichtet man die so hergestellte Makroemulsion auf Drücke von mindestens 500 bar, bevorzugt mindestens 1000 bar, besonders bevorzugt mindestens 1200 bar, beispielsweise mit Hilfe einer Kolbenpumpe, und entspannt sie anschließend
15 über mindestens zwei Düsen oder mindestens zwei Ventile in eine Mischkammer, wobei die Düsen einander im Wesentlichen entgegen gerichtet sind. Beispiele für geeignete Apparaturen sind der Mikrofluidizer Typ M 120 E der Fa. Microfluidics Corp. und der Nanojet Typ Expo der Fa. Nanojet Engineering GmbH.

20 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man Wasser mit mindestens zwei weiteren der Komponenten (a), (b), Emulgator, Schutzkolloid, Costabilisator und vordispersiertes Pigment unter Bildung einer Makroemulsion und wendet anschließend Ultraschall an, beispielsweise mit Hilfe eines Branson Sonifier II 450.

25 Für die Anwendung von Ultraschall sind beispielsweise die in GB-A 2,250,930 und in US 5,108,654 beschriebenen Vorrichtungen geeignet. Besonders geeignet ist die in DE 197 56 874 beschriebene Vorrichtung. Einzelheiten zu geeigneten Vorrichtungen findet man in WO 02/64657 und der darin zitierten Literatur.

30 Natürlich lassen sich die vorstehend aufgeführten Ausführungsformen auch kombinieren oder wiederholt ausführen.

35 Es ist bevorzugt, die Herstellung der Miniemulsion so schnell durchzuführen, dass die Herstellzeit klein ist im Vergleich zur Halbwertszeit der Reaktion der Komponenten (a) mit (b) und von (a) mit Wasser. Besonders bevorzugt führt man die Herstellung der Miniemulsion unter Kühlen auf Temperaturen unter Zimmertemperatur durch, insbesondere auf Temperaturen zwischen 0°C und 20°C. Zur Beschleunigung der Umsetzung von (a) mit (b) kann man die hergestellte Miniemulsion im Anschluss an ihre Herstellung erwärmen.
40

18

Erfindungsgemäß setzt man nach vermischt man (a) und (b) mit Wasser, Pigment und gegebenenfalls einer oder mehreren oberflächenaktiven Substanzen und gegebenenfalls weiteren Stoffen und setzt anschließend (a) und (b) miteinander um. Dabei ist es möglich, neben den vorstehend genannten Verbindungen (b) weitere Verbindungen mit Isocyanat-reaktiven Gruppen zuzusetzen, beispielsweise Dithiole, Thioethanol, Aminoalkohole wie beispielsweise Ethanolamin, N-Methylethanolamin oder Ethylendiamin, und dadurch Polyurethane herzustellen, die neben den Urethangruppen noch Isocyanuratgruppen, Allophanatgruppen, Harnstoffgruppen, Biuretgruppen, Brettdiongruppen oder Carbodiimidgruppen tragen.

10

Als Temperatur für die Umsetzung von (a) mit (b) kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C, bevorzugt 40 bis 105°C und besonders bevorzugt 50 bis 100°C wählen.

15

Die Druckbedingungen für die Umsetzung von (a) mit (b) sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar. Wünscht man bei Temperaturen oberhalb von 100°C zu arbeiten, so empfiehlt es sich, bei erhöhtem Druck zu arbeiten.

20

Als Zeitdauer für die Umsetzung kann man eine Zeitdauer im Bereich von 30 Minuten bis 12 Stunden wählen, bevorzugt sind 2 bis 3 Stunden.

Während der Umsetzung kann man mischen, beispielsweise durch Rühren oder Schütteln.

25

Die Reihenfolge der Schritte

- Zugabe von Komponenten und
- Aufwenden von hohen Scherkräften

30

kann man auf verschiedene Art durchführen.

35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man vordispersiertes Pigment, (a), (b), Emulgator, gegebenenfalls Schutzkolloid, Wasser und gegebenenfalls Costabilisator unter Bildung einer Makroemulsion und wendet danach starke Scherkräfte an. Anschließend kann man die Temperatur erhöhen und/oder Katalysator zugeben und ausreagieren lassen.

40

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man vordispersiertes Pigment, (a), (b), Emulgator und Wasser und gegebenenfalls Costabilisator unter Bildung einer Makroemulsion und wendet danach starke Scherkräfte an, so dass man eine Miniemulsion erhält. Anschließend gibt man weiteres Wasser, weiteren

Emulgator, gegebenenfalls Schutzkolloid, gegebenenfalls Costabilisator sowie weiteres (a) zu. Anschließend kann man die Temperatur erhöhen und und/oder Katalysator zugeben und ausreagieren lassen.

- 5 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man vordispersiertes Pigment, (a), (b) und gegebenenfalls Costabilisator und gibt danach eine wässrige Lösung von Emulgator und gegebenenfalls Schutzkolloid unter Bildung einer Makroemulsion zu. Danach wendet man starke Scherkräfte an, so dass man eine Miniemulsion erhält. Anschließend gibt man vordispersiertes Pigment, gegebenenfalls
10 weiteres Wasser zu und wendet erneut starke Scherkräfte an. Anschließend kann man die Temperatur erhöhen und und/oder Katalysator zugeben und ausreagieren lassen.

- 15 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man vordispersiertes Pigment, (a), Emulgator und Wasser unter Bildung einer Makroemulsion und wendet danach starke Scherkräfte an, so dass man eine Miniemulsion erhält. Anschließend gibt man weiteres Wasser, gegebenenfalls Schutzkolloid, gegebenenfalls Costabilisator sowie (b) zu und wendet danach erneut starke Scherkräfte an. Anschließend kann man die Temperatur erhöhen und/oder Katalysator zugeben und ausreagieren lassen.

- 20 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man vordispersiertes Pigment, (b), Emulgator und Wasser unter Bildung einer Makroemulsion. Danach gibt man weiteres Wasser, gegebenenfalls Schutzkolloid, gegebenenfalls Costabilisator sowie (a) zu und wendet anschließend starke Scherkräfte an. Anschließend
25 kann man die Temperatur erhöhen und/oder Katalysator zugeben und ausreagieren lassen.

- 30 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man vordispersiertes Pigment mit (a), (b) und einen Anteil des Wassers unter Bildung einer Makroemulsion und wendet danach starke Scherkräfte an. Anschließend gibt man weiteres Wasser, Emulgator, gegebenenfalls Schutzkolloid und gegebenenfalls Costabilisator zu. Anschließend kann man die Temperatur erhöhen und/oder Katalysator zugeben und ausreagieren lassen.

- 35 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man (a) und (b) und gibt eine Lösung von Wasser und Emulgator und gegebenenfalls Schutzkolloid und Costabilisator zu. Man erhält eine Makroemulsion. Weiterhin gibt man mit Emulgator und gegebenenfalls Wasser vordispersiertes Pigment zu und mischt erneut. Danach wendet man starke Scherkräfte an. Anschließend kann man die Temperatur er-
40 höhen und/oder Katalysator zugeben und ausreagieren lassen.

20

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man (a), (b), gegebenenfalls Costabilisator und gegebenenfalls vordispersiertes Pigment. Anschließend gibt man eine wässrige Lösung von Emulgator und gegebenenfalls Schutzkolloid zu und erhält eine Makroemulsion. Danach wendet man starke Scherkräfte an. Anschließend kann man die Temperatur erhöhen und/oder Katalysator zugeben und ausreagieren lassen.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man (a), (b) und gegebenenfalls vordispersiertes Pigment mit Tensin. Anschließend gibt man Wasser und gegebenenfalls Schutzkolloid und Costabilisator zu und erhält eine Makroemulsion. Danach wendet man starke Scherkräfte an. Anschließend kann man die Temperatur erhöhen und/oder Katalysator zugeben und ausreagieren lassen.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man (a), (b), vordispersiertes Pigment und gegebenenfalls Costabilisator. Danach gibt man eine wässrige Lösung von Emulgator zu und erhält eine Makroemulsion. Danach wendet man danach starke Scherkräfte an, so dass man eine Miniemulsion erhält. Anschließend kann man die Temperatur erhöhen und und/oder Katalysator zugeben und ausreagieren lassen.

Grundsätzlich ist es möglich, Katalysator bereits vor dem Anwenden starker Scherkräfte zuzusetzen, vorzugsweise in eine Makroemulsion. Diese Vorgehensweise ist immer dann bevorzugt, wenn man einen bei Zimmertemperatur flüssigen Katalysator einzusetzen wünscht, beispielsweise gewählt aus den oben aufgeführten Lewis-sauren organischen Zinnverbindungen.

Grundsätzlich ist es möglich, (a) und/oder (b) in jeweils zwei Portionen aufzuteilen und die erste Portion von (a) und/oder (b) vor dem Anwenden starker Scherkräfte unterzumischen und die zweite Portion von (a) und/oder (b) in die entstandene Miniemulsion zu geben.

Grundsätzlich ist es außerdem möglich, in den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen vordispersiertes Pigment durch nicht vordispersiertes Pigment zu ersetzen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Komponente (c) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere zu, wobei grundsätzlich alle radikalisch polymerisierbaren Monomere geeignet sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform gibt man als Komponente (c1) ein sogenanntes Hauptmonomer zu, welches mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens

21

60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der radikalisch polymerisierbaren Monomere, ausmacht, wobei das oder die Hauptmonomeren gewählt werden aus C_1 - C_{20} -Alkyl(meth)acrylaten, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl(meth)acrylaten, ethylenisch ungesättigten Estern von Carbonsäuren, die bis zu 20 C-Atome aufweisen, Vinylaromaten mit 8 bis 20 C-Atomen, (Meth)acrylnitril, Vinylhalogeniden wie beispielsweise Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, ungesättigten Ethern von C_1 - C_{10} -Alkoholen wie beispielsweise Vinylethern oder Allylethern,

und Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 24, bevorzugt 4 bis 20 C-Atomen und einer oder zwei C-C-Doppelbindungen.

Besonders geeignete Hauptmonomere sind beispielsweise

(Meth)acrylsäureester von C_1 - C_{20} -Alkanolen, insbesondere von C_1 - C_{10} -Alkanolen wie beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und n-Decylacrylat sowie Mischungen der vorstehend genannten (Meth)acrylate;

(Meth)acrylsäureester von C_3 - C_{20} -Cycloalkanolen, insbesondere Cyclopentylacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Cyclohexylacrylat und Cyclohexylmethacrylat;

ethylenisch ungesättigte Ester von Carbonsäuren, die bis zu 20 C-Atome aufweisen, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Allylacetat, Allylpropionat, Vinylaurat, Vinyl- oder Allylester von Versatic®-Säuren wie beispielsweise 2,2-Dimethylpropionsäure oder 2,2-Dimethylbuttersäure;

Vinylaromaten mit 8 bis 20 C-Atomen, beispielsweise 2-Vinytoluol, 3-Vinytoluol, α -Methylstyrol, para-Methylstyrol, 4-n-Butylstyrol, α -n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und insbesondere Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril; Vinylhalogenide wie beispielsweise Vinylbromid, Chloropren, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid,

ungesättigten Ether von C_1 - C_{10} -Alkoholen wie beispielsweise Vinylethern oder Allylether, beispielsweise Ethylvinylether, Methylvinylether, Ethyl-1-Allylether, Vinylisobutylether und Vinyl-n-decylether;

Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 24, bevorzugt 4 bis 20 C-Atomen und einer oder zwei C-C-Doppelbindungen, beispielsweise Ethylen, Propen, Isobuten, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, α - $C_{20}H_{40}$, α - $C_{22}H_{44}$, α - $C_{24}H_{48}$ und Mischungen der vorstehend genannten Olefine, 1,3-Butadien, Isopren.

Neben Hauptmonomer kann man weitere radikalisch polymerisierbare Monomere zugesetzen, beispielsweise

22

C₂-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylamid,

- 5 C₃-C₂₀-Hydroxycycloalkyl(meth)acrylate wie beispielsweise *cis*- und *trans*-4-Hydroxycyclohexyl(meth)acrylat, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren, beispielsweise (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Methylenmalonsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure,

10 und

Anhydride von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Dicarbonsäuren wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid.

- 15 Ganz besonders bevorzugte weitere radikalisch polymerisierbare Monomere sind C₂-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate.

Die radikalische Polymerisation kann man beispielsweise durch Zugabe von einem oder mehreren Radikalstartern initiieren. Andere Möglichkeiten zum Initiieren der radikalischen Polymerisation sind Belichtung, beispielsweise durch UV/vis-Strahlung.

20

Wünscht man Komponente (c) einzusetzen, so kann man Hauptmonomer und gegebenenfalls weitere Monomere und gegebenenfalls Radikalstarter einzeln oder getrennt zu einem beliebigen Zeitpunkt dosieren, beispielsweise vor oder nach der Einwirkung von starken Scherkräften.

25

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man zunächst – nach einer der oben beschriebenen Methoden – eine Miniemulsion her, die Wasser, vordispersiertes Pigment, (a), (b), (c), Emulgator, gegebenenfalls Costabilisator gegebenenfalls Schutzkolloid enthält. Während man – gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur – ausreagieren lässt, gibt man gegebenenfalls Radikalstarter zu.

30

In einer Ausführungsform setzt man Komponente (c) und Summe aus (a) und (b) in einem Massenverhältnis von 1:10 bis 10:1 zu.

35

Vorzugsweise setzt man einen oder mehrere Radikalstarter (Initiatoren) zur Initiierung der Polymerisation von (c) zu, beispielsweise thermische Initiatoren oder Photoinitiatoren. Beispiele für Initiatoren sind organische Peroxide oder Hydroperoxide. Als organische Peroxide bzw. Hydroperoxide seien Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxiddicarbonat, beispielhaft genannt. Auch der Einsatz von

40

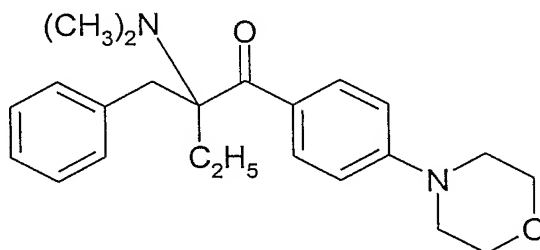
23

Redoxinitiatoren ist geeignet, beispielsweise beispielsweise Kombinationen aus Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxodisulfat oder einem der vorstehend genannten Peroxide mit einem Reduktionsmittel. Als Reduktionsmittel sind beispielsweise geeignet: Ascorbinsäure, Weinsäure, Fe(II)-Salze wie beispielsweise FeSO_4 , Natriumbisulfit, Kaliumbisulfit.

Geeignete Initiatoren sind außerdem Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril).

Beispiele für geeignete Photoinitiatoren finden sich beispielsweise in P.K.T. Old-Ring, Chemistry and Technology of UV and EB Formulations for Coatings, Inks and Paints, SITA Technology, London 1991, Volume 3, „Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation“.

Bevorzugte Photoinitiatoren sind solche, die bei Aktivierung zerfallen, sogenannte α -Zerfallener wie beispielsweise Photoinitiatoren vom Benzildialkylketal-Typ wie z.B. Benzildimethylketal. Weitere Beispiele für geeignete α -Zerfallener sind Derivate von Benzoin, Isobutylbenzoinether, Phosphinoxide, insbesondere Mono- und Bisacylphosphinoxide, z.B. 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Phosphinsulfide und Ethyl-4-dimethylaminobenzoat sowie



Vorzugsweise handelt es sich bei mindestens einem Photoinitiator um einen Wasserstoff-abstrahierenden Photoinitiator, beispielsweise vom Typ der gegebenenfalls substituierten Acetophenone, Anthrachinone, Thioxanthere, Benzoesäureester oder der gegebenenfalls substituierten Benzophenone. Besonders bevorzugte Beispiele sind Isopropylthioxanthon, Benzophenon, 4-Methylbenzophenon, halogenmethylierte Benzophenone, Anthron, Michlers Keton (4,4'-bis-Dimethylaminobenzophenon), 4-Chlorbenzophenon, 4,4'-Dichlorbenzophenon, Anthrachinon.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gibt man im Bereich von 0,01 bis 4 Gew.-% Initiator zu, bezogen auf (c).

24

Im Anschluss an die erfindungsgemäße Herstellung von wässrigen Primärdispersionen kann man Aufarbeitungsschritte durchführen. Beispielsweise kann man Filtrations-schritte durchführen wie zum Beispiel Filtration durch ein oder mehrere Filtermaterialien wie beispielsweise Gewebe oder Netze.

5

Hat man mindestens eine Komponente (c) eingesetzt, so kann es sinnvoll sein, einen oder mehrere Desodorierungsschritte durchzuführen, beispielsweise indem man nach Abklingen der Polymerisationsreaktion einen oder mehrere Initiatoren nachdosiert.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wässrige Primärdispersionen, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Erfindungsgemäße wässrige Primärdispersionen können einen Wassergehalt von 30 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% aufweisen.

5

Erfindungsgemäße wässrige Primärdispersionen enthalten umhülltes Pigment in partikulärer Form, welches ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

- 20 Erfindungsgemäßes umhülltes Pigment kann man aus erfindungsgemäßer wässriger Primärdispersion durch Trocknungsverfahren gewinnen. Geeignete Trocknungsverfahren sind beispielsweise einfaches Verdampfen von Wasser, weiterhin Sprühtrocknung und Gefriertrocknung.

- 25 Erfindungsgemäßes umhülltes Pigment, das nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden kann, enthalten neben Pigment eine im Wesentlichen Polymerisat enthaltende Hülle, insbesondere durch Miniemulsionspolymerisation hergestelltes Polyurethan, hergestellt durch Reaktion von (a) mit (b) und gegebenenfalls weiteren Komponenten, und gegebenenfalls durch radikalische Polymerisation von weiteren Monomeren, beispielsweise (c).

30

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das Gewichtsverhältnis von Hülle zu Pigment von 1:20 bis 20:1, bevorzugt 1:3 bis 3:1 und besonders bevorzugt 2: 1 bis 1:2.

- 35 Die Hülle kann eine, zwei oder auch gar keine messbare Glasübergangstemperatur aufweisen, beispielsweise bestimmbar nach ASTM 3418/82. Bevorzugte messbare sogenannte untere Glasktemperaturen können bei mindestens -70°C , bevorzugt mindestens -40°C liegen. Bevorzugte sogenannte obere Glasübergangstemperaturen können bei bis zu $+120^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $+90^{\circ}\text{C}$ liegen.

40

25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen zur Beschichtung von faserigen Substraten. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Beschichtung von faserigen Substraten unter Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Beschichtungsverfahren genannt, und ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind beschichtete faserige Substrate, erhältlich durch ein erfindungsgemäßes Beschichtungsverfahren.

Faserige Substrate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Leder und Textil bzw. textile Substrate, aber auch Papier, Pappe und Kartonagen.

Unter Leder ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgegerbtes, gegerbtes und gegebenenfalls nachgegerbtes Leder oder entsprechend bearbeitetes synthetisches Austauschmaterial zu verstehen, was während mindestens eines Gerbschritts bereits mit mindestens einem Farbstoff behandelt worden sein kann. Leder im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise hydrophobiert und/oder gefettet.

Erfindungsgemäße wässrige Primärdispersionen vertragen sich mit handelsüblichen Hilfsmitteln für die Zurichtung von Leder, die sich zur Regulierung von Griff, Farbe, Verlauf und Viskosität einsetzen lassen. Dies sind im Allgemeinen Lösungen (z. B. Verlaufshilfsmittel, Produkte auf Basis Glykoether, Ether, wie z. B. Butylglykol, Methoxypropanol, Tributoxyethylphosphat) oder Emulsionen/Dispersionen mit Kasein, Wachsen, Silikonen in den üblichen Anwendungsmengen bzw. Anwendungskonzentrationen (siehe F. Stather, Gerbereichemie u. Gerbereitechnologie, Akademie Verlag Berlin, 1967, S.507-632).

Unter Textil bzw. textilen Substraten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilfasern, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren zu verstehen, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie beispielsweise auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen Zwecken dienende textile Gebilde umfassen. Dazu gehören auch ungeformte Gebilde wie beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden, Garne, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie beispielsweise Filze, Gewebe, Vliesstoffe und Watten. Die Textilien können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Baumwolle, Wolle oder Flachs, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid, Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestermischgewebe, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestermikrofasern und Glasfasergewebe.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der erfindungsgemäßen Beschichtung von textilen Substraten um ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Textildruck.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren um ein Verfahren zur Zurichtung von Leder. Ziel einer Zurichtung von Leder, auch Beschichtung von Leder genannt, ist es, Leder das gewünschte Aussehen, spezielle haptische Eigenschaften sowie Gebrauchseigenschaften zu geben wie z.B. Knickelastizität, Nass- und Trockenreibe-
5 heit, Aminbeständigkeit und Wasserechtheit.

Man kann eine Grundierdispersion aufbringen, die aus üblichen Bestandteilen besteht. In einer Ausführungsform geht das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren aus
10 von vorgegerbtem, gegerbtem und gegebenenfalls nachgegerbtem Leder, welches bereits nach an sich bekannter Weise hydrophobiert und gefärbt sein kann.

Zunächst bringt man mindestens eine Grundierdispersion, enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion, in einer Menge auf das zu kolorierende Leder, dass pro m² Lederoberfläche etwa 10 bis 100 g Feststoff aufgebracht werden. Das Aufbringen kann durch an sich bekannte Methoden erfolgen, beispielsweise durch Plüschen, d.h. Auftrag mit Schwamm oder bürstenähnlicher Vorrichtung, welche mit Plüsch bzw. Samtgewebe bespannt sein kann, durch Bürsten, Rollcoating, Gießen, Spritzen oder Aufsprühen. Man kann das so behandelte Leder anschließend
20 trocknen, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 120°C, bevorzugt 60 bis 80°C. Das Aufbringen von mindestens einer Grundierdispersion kann in einem oder in mehreren Schritten erfolgen, die gleich oder verschieden durchgeführt werden können und jeweils durch eine Zwischentrocknung bei den oben genannten Temperaturen unterbrochen sein können.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine erfindungsgemäß eingesetzte Grundierdispersion mindestens eine erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion.

30

Erfindungsgemäß eingesetzte Grundierdispersionen, die im Folgenden auch als erfindungsgemäße Grundierdispersionen bezeichnet werden, sind üblicherweise wässrig. Sie können weitere, nicht-wässrige Lösemittel enthalten wie beispielsweise Ethylenglykol, N-Methylpyrrolidon, 3-Methoxypropanol und Propylencarbonat. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Grundierdispersionen folgende Bestandteile:
35

- α1) mindestens eine erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von erfindungsgemäßer Grundierdispersion;
- 5 β1) optional mindestens ein Wachs, wie beispielsweise oxidiertes Polyethylenwachs oder Montanwachs, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von erfindungsgemäßer Grundierdispersion;
- 10 χ1) optional mindestens ein Biozid, beispielsweise als Proxel-Marken im Handel befindliche 1,2-Benzisothiazolin-3-on („BIT“) (kommerziell erhältlich als Proxel®-Marken der Fa. Avecia Lim.) und dessen Alkalimetallsalze; andere geeignete Biozide sind 2-Methyl-2H-isothiazol-3 („MIT“) und 5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazol-3-on („CIT“). Im Allgemeinen sind 10 bis 150 ppm Biozid, bezogen auf Grundierdispersion, ausreichend.
- 5 γ1) optional mindestens ein Pigment in partikulärer Form,
- ε1) optional mindestens ein weiteres Bindemittel.
- 20 Erfindungsgemäße Grundierdispersionen können weiterhin mindestens ein Füll- und Antiklebemittel enthalten. Geeignet sind beispielsweise wässrige Formulierungen aus Fettsäureester, Eiweiß und anorganischem Füllstoff, der gewählt werden kann aus Silikaten und Tonmineralen.
- 25 Erfindungsgemäße Grundierdispersionen können einen Feststoffgehalt von 10 bis 80 Gew.-% haben, bevorzugt sind 20 bis 50 Gew.-%.
- 30 Anschließend kann man eine Deckschicht nach an sich bekannten Methoden aufbringen. Die Deckschicht kann aus üblichen Bestandteilen bestehen.
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Deckschicht
- α2) mindestens eine erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von erfindungsgemäßer Deckschicht,
- 35 β2) mindestens ein Wachs, wie beispielsweise oxidiertes Polyethylenwachs oder Montanwachs oder Silikonwachs, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von erfindungsgemäßer Deckschicht;
- 40

γ2) optional mindestens ein Biozid, beispielsweise gewählt aus MIT, BIT und CIT, beispielsweise in den für Grundierdispersionen genannten Mengen,

δ2) optional mindestens ein Pigment in partikulärer Form,

ε2) optional mindestens ein Verdickungsmittel.

Anschließend kann man eine Appretur, auch Appreturdispersion genannt, aufbringen, wobei man als Appretur etwa 5 bis 30 g/m² Lederoberfläche aufbringt. Die Appretur oder Topcoat dient zum Schutz des Leders und soll neben hoher Flexibilität auch eine gute Kratzfestigkeit, Öl- und Wasserbeständigkeit gewährleisten. Je nach gewünschtem Artikel soll sie Glanz oder Mattigkeit aufweisen, d.h. man kann auch Mattierungsmittel zugeben. Appreturen können beispielsweise enthalten: Formulierungen aus mindestens einem Bindemittel auf Acrylat- oder Polyurethanbasis, ein Vernetzungsmittel, Eiweiß, Nitrocelluloseemulsion, Füllstoffe auf Basis organischer oder anorganischer Mattierungsmittel, Silikonwachs, Fettsäureester.

Erfindungsgemäße Appreturdispersionen können an sich bekannte Polyurethandispersionen enthalten, hergestellt nach EP-A2 0 392 352.

Deckschichten und Appreturdispersionen können ein oder mehrere Verdickungsmittel enthalten. Beispielhaft seien vernetzbare Copolymere auf Basis von Acrylsäure und Acrylamid sowie Verdickungsmittel auf Basis von Polyurethan oder Polyvinylpyrrolidon oder Acrylat(co)polymerisaten genannt.

Nach Aufbringen der Appretur kann man unter üblichen Bedingungen trocknen, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 80°C, und anschließend nachbügeln, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 180°C. Man kann auch hydraulisch nachbügeln, beispielsweise bei vermindertem Druck und Temperaturen im Bereich von 70 bis 100°C. Es kommen konventionelle Vorrichtungen zum Bügeln in Frage wie beispielsweise Bügelpressen oder Durchlaufbügelmaschinen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Zurichtung von Leder verwendet man in mindestens einem Schritt – Grundierung, Aufbringen der Deckschicht und Appretur – mindestens eine erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von bedrucktem Textil unter Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen wässrigen Primärdispersion, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Textildruckverfahren genannt.

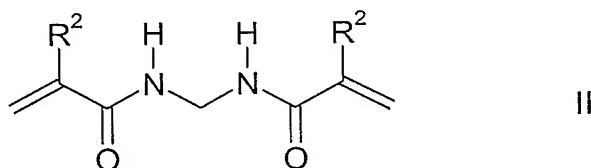
Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Textildruckverfahrens kann man beispielsweise so vorgehen, dass man mindestens eine erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion in eine Druckpaste, im Folgenden auch erfindungsgemäße Druckpaste genannt, einarbeitet und danach nach an sich bekannten Methoden textile Substrate bedruckt.

Vorteilhaft stellt man die erfindungsgemäße Druckpaste für den Textildruck mindestens einer erfindungsgemäßen wässrigen Primärdispersion durch Mischen mit im Druckprozess gängigen Hilfsmitteln her. Die Farbtiefe stellt man üblicherweise durch Abstimmen des Verhältnisses Pigment zu Bindemittel ein.

Gängige Hilfsmittel sind aus Ullmann, Handbuch der technischen Chemie und Verfahrenstechnik bekannt, vergleiche beispielsweise *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, Stichwort: Textile Auxiliaries, Bd. A26, S. 286 ff. und 296 ff., Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield/Florida, Basel; 1996. Als gängige Hilfsmittel seien Verdicker, Fixierer, Griffverbesserer und Emulgatoren beispielhaft genannt:

Als Verdicker können natürliche oder synthetische Verdicker eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von synthetischen Verdickern, beispielsweise von im Allgemeinen flüssigen Lösungen von synthetischen (Co-)Polymeren in beispielsweise Weißöl oder als wässrige Lösungen oder als Wasser-in-Öl-Emulsionen, vorzugsweise mit etwa 40 Gew.-% (Co-)Polymer.

Bevorzugte Beispiele für Verdicker sind Copolymere mit 85 bis 95 Gew.-% Acrylsäure, 4 bis 14 Gew.-% Acrylamid und etwa 1 Gew.-% des (Meth)acrylamidderivats der Formel II



mit Molekulargewichten M_w im Bereich von 100.000 bis 200.000 g/mol, in denen die Reste R^3 gleich oder verschieden sein können und Methyl oder Wasserstoff bedeuten können.

Erfindungsgemäße Druckpasten können 30 bis 70 Gew.-% Weißöl enthalten. Wässrige Verdicker enthalten üblicherweise bis zu 25 Gew.-% (Co-)Polymer, in manchen Fällen bis zu 50 Gew.-% (sogenannte Verdickerdispersionen). Wünscht man wässrige Formulierungen eines Verdickers einzusetzen, so setzt man im Allgemeinen wässriges Ammoniak zu. Auch der Einsatz granulärer, fester Formulierungen eines Verdickers sind denkbar, um Emissions-frei Pigmentdrucke herstellen zu können.

Erfindungsgemäße Druckpasten können weiterhin Griffverbesserer enthalten, die üblicherweise aus Silikonen, insbesondere Polydimethylsiloxanen, und Fettsäureestern ausgewählt werden. Beispiele für kommerziell erhältliche Griffverbesserer, die den erfindungsgemäßen Druckpasten zugesetzt werden können, sind Acramin® Weichmacher SI (Bayer AG), Luprimol SIG® und Luprimol CW® (BASF Aktiengesellschaft).

Erfindungsgemäßen Druckpasten können als weitere Zusätze ein oder mehrere Emulgatoren zugesetzt werden, insbesondere dann, wenn die Pasten Weißöl-haltige Verdicker enthalten und als Öl-in-Wasser-Emulsion anfallen. Beispiele für geeignete Emulgatoren sind aryl- oder alkylsubstituierte Polyglykolether. Kommerziell erhältliche Beispiele für geeignete Emulgatoren sind Emulgator W® (Bayer), Luprintol PE New® und Luprintol MP® (BASF Aktiengesellschaft), und Solegal W® (Hoechst AG).

Als weitere Zusätze kann man Brønsted-Säuren zusetzen wie beispielsweise Ammoniumhydrogenphosphat, bevorzugt verzichtet man jedoch auf den Zusatz von Brønsted-Säure.

Pigmentdruck unter Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Druckpaste kann nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden, die an sich bekannt sind. In der Regel verwendet man eine Schablone, durch die man die erfindungsgemäße Druckpaste mit einer Rakel presst. Dieses Verfahren gehört zu den Siebdruckverfahren. Erfindungsgemäße Pigmentdruckverfahren unter Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Druckpaste liefern bedruckte Substrate mit besonders hoher Brillanz und Farbtiefe der Drucke bei gleichzeitig ausgezeichnetem Griff der bedruckten Substrate. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Substrate, bedruckt nach dem erfindungsgemäßen Druckverfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Druckpasten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind beschichtete faserige Substrate, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren unter Verwendung mindestens von einer erfindungsgemäßen wässrigen Primärdispersion. Erfindungsgemäße beschichtete faserige Substrate zeichnen sich beispielsweise durch gute Nassreibechtheiten aus und lassen sich auch bei tiefen Farbtönen mit sehr guter Vernetzungsausbeute (Quantenausbeute) von Photoinitiatoren herstellen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung von erfindungsgemäßen wässrigen Primärdispersionen als oder zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung von erfindungsgemäßen wässrigen Primärdispersionen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Tinten für das Ink-Jet-Verfahren, bestehend aus oder enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion.

Besonders leicht lassen sich insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren dadurch herstellen, dass man mindestens eine erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion mit beispielsweise Wasser verdünnt und gegebenenfalls mit Zuschlagstoffen vermischt.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine erfindungsgemäße Tinte für das Ink-Jet-Verfahren im Bereich von 1 bis 50 g/100 ml, bevorzugt 1,5 bis 15 g/100 ml Pigment.

10

Als Zuschlagstoffe können erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren organische Lösungsmittel enthalten. Niedermolekulares Polytetrahydrofuran ist ein bevorzugter Zuschlagstoff, es kann allein oder vorzugsweise im Gemisch mit einem oder mehreren schwer verdampfenden, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

5

Das bevorzugt verwendete niedermolekulare Polytetrahydrofuran hat üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht M_w von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol (entsprechend einer Molekulargewichtsverteilung).

20

Polytetrahydrofuran kann auf bekannte Weise über kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Dabei entstehen lineare Polytetramethylenglykole.

25

Wenn Polytetrahydrofuran im Gemisch mit weiteren organischen Lösungsmitteln als Zuschlagstoff verwendet wird, werden hierfür im Allgemeinen schwer verdampfbare (d.h. in der Regel bei Normaldruck einen Siedepunkt $> 100^\circ\text{C}$ aufweisende) und damit eine wasserrückhaltende Wirkung besitzende organische Lösungsmittel eingesetzt, die in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind.

30

Als Lösungsmittel eignen sich mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcitol.

35

Weitere geeignete Lösungsmittel sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Di-, Tri- und Tetramere) verstanden werden sollen, und deren Mono- (vor allem C_1 - C_6 -, insbesondere C_1 - C_4 -)alkylether. Bevorzugt sind Polyethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als

40

Beispiele seien Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether,

Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

5 Weiterhin als Lösungsmittel geeignet sind Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone, deren Alkylkette vorzugsweise 1 bis 4, vor allem 1 bis 2, Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für geeignete Alkylpyrrolidone sind N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

10 Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel sind 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, Diethylenglykol, Polyethylenglykol (M_w 300 bis 500 g/mol), Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

15 Polytetrahydrofuran kann auch mit einem oder mehreren (z.B. zwei, drei oder vier) der oben aufgeführten Lösungsmitteln gemischt werden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, nicht-wässrige Lösungsmittel enthalten.

25 Die nicht-wässrigen Lösungsmittel als Zuschlagstoffe, insbesondere auch die genannten besonders bevorzugten Lösungsmittelkombinationen, können vorteilhaft durch Harnstoff (in der Regel 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbmittelzubereitung) ergänzt werden, der die wasserrückhaltende Wirkung des Lösungsmittelgemisches noch verstärkt.

30 Erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren können weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien z.B. Konservierungsmittel wie beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on (kommerziell erhältlich als Proxel-Marken der Fa. Avecia Lim.) und dessen Alkalimetallsalze, Glutardialdehyd und/oder Tetramethylolacetylendiarnstoff, Protectole®, Antioxidantien, Entgaser/Entschäumer wie beispielsweise Acetylendiole und ethoxylierte Acetylendiole, die üblicherweise 20 bis 40 mol Ethylenoxid pro mol
35 Acetylendiol enthalten und gleichzeitig auch dispergierend wirken können, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfsmittel, Netzmittel (z.B. benetzend wirkende Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenolethersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphosphaten, Alkylphenylphosphaten oder bevorzugt Polyether-
40 siloxan-Copolymeren, insbesondere alkoxylierten 2-(3-Hydroxypropyl)heptamethyltrisiloxanen, die in der Regel einen Block aus 7 bis 20, vorzugsweise 7 bis 12, Ethylenoxid-

einheiten und einen Block aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Propylenoxideinheiten aufweisen und in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% in den Farbmittelzubereitungen enthalten sein können), Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer, Antistatikmittel, Basen wie beispielsweise Triethanolamin oder Säuren, speziell Carbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure oder Zitronensäure zur Regulierung des pH-Wertes. Wenn diese Mittel Bestandteil erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 2 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen und insbesondere der erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren eine dynamische Viskosität von 2 bis 80 mPa·s, bevorzugt 3 bis 20 mPa·s, gemessen bei 23°C.

Die Oberflächenspannung erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren beträgt in der Regel 24 bis 70 mN/m, insbesondere 25 bis 60 mN/m, gemessen bei 25°C. Der pH-Wert erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren liegt im allgemeinen bei 5 bis 10, vorzugsweise bei 7 bis 9.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensionalen Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren. Dazu druckt man mindestens eine erfindungsgemäße Ink-Jet-Tinten auf das Substrat auf und fixiert den erhaltenen Druck anschließend optional.

Beim Ink-Jet-Verfahren werden die üblicherweise wässrigen Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

Als Substratmaterialien sind geeignet:

cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können, metallische Materialien wie
5 Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,

silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die beschichtet sein können,

10 polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymere und Blockcopolymere, biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,

5 Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Velourleder,

Lebensmittel und Kosmetika,

20 und insbesondere

textile Substrate wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestermischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute,

25 Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyester, mikrofaserfasern und Glasfasergewebe.

30 Erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren zeigen insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, vor allem gutes Anschreibverhalten und gutes Dauerschreibverhalten (Kogation) sowie, insbesondere bei Verwendung der besonders bevorzugten Lösungsmittelkombination, gutes Trocknungsverhalten, und ergeben Druckbilder hoher Qualität, d.h. hoher Brillanz und Farbtiefe sowie hoher Reib-, Licht-, Wasser- und Nassreibechtheit. Besonders geeignet sind sie zum Drucken auf gestrichenes und un-
35 gestrichenes Papier sowie Textil.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Substrate, insbesondere textile Substrate, die nach einem der oben genannten erfindungsgemäßen Verfahren bedruckt wurden und sich durch besonders scharf gedruckte Bilder oder Zeichnungen sowie ausgezeichneten Griff auszeichnen.
40

35

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei verschiedene erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren zu Sets kombinieren, wobei verschiedene erfindungsgemäße Tinten jeweils unterschiedliche Pigmente mit jeweils unterschiedlicher Farbe enthalten.

5 Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Allgemeine Vorbemerkungen:

10 Das Einbringen von starken Scherkräften erfolgte jeweils durch Beschallen. Unter Beschallen wird im Folgenden jeweils das Beschallen mit einem Ultraschallgerät Branson Sonifier W 450 bei 100% Amplitude und 50% Puls verstanden.

15 Die Teilchengrößenverteilung der erfindungsgemäß behandelten Pigmentpartikel wurde mit Hilfe eines Geräts Autosizer 2C der Fa. Malvern nach ISO 13321 bestimmt. Es ist stets der mittlere Teilchendurchmesser (Zahlenmittel) angegeben.

20 Als Pigment wurde stets ein Ruß mit den folgenden Eigenschaften eingesetzt: mittlerer Teilchendurchmesser 16 nm (Zahlenmittel, Primärpartikel), bestimmt durch Elektronenmikroskopie, im Folgenden kurz Ruß genannt. Oberfläche nach BET: 343 m²/g gemessen durch Stickstoffadsorption. Ein derartiger Ruß ist als Cabot Monarch® 1000 kommerziell erhältlich.

I. Herstellung von erfindungsgemäßen wässrigen Primärdispersionen

25 Beispiel 1

Herstellung Miniemulsion 1:

30 In einem Becherglas mit Rührer wurden 3 g Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht M_n von 1000 g/mol mit 0,3 g Ethylenglykol und 2,0 g Isophorondiisocyanat (IPDI) bei 20°C vermischt. Es wurde eine Mischung von 1,4 g 15 Gew.-% wässrigen Lösung von Na-Dodecylsulfat und 30,4 g vollentsalztem Wasser zugegeben und gut eine Minute lang bei 200 U/min verrührt. Man erhielt eine Makroemulsion. Dann wurde mit einem Eisbad auf etwa 0°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 90 Sekunden unter Eiskühlung beschallt. Man erhielt Miniemulsion 1.

35

Herstellung Primärdispersion 1:

40 4 g Ruß wurden mit 4,4 g einer 15 Gew.-% wässrigen Lösung von Na-Dodecylsulfat und 22,7 g vollentsalztem Wasser eine Stunde bei 20°C verrührt. Dann wurde mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 2 Minuten unter Eiskühlung beschallt. Man erhielt vordispersiertes Pigment 1.

36

Miniemulsion 1 und vordispersiertes Pigment 1 wurden in einem Becherglas gemischt und 120 Sekunden lang unter Eiskühlung beschallt.

Danach wurden 2 Tropfen Dibutylzinndilaurat (DBTL) zugegeben, das Eisbad entfernt und 4 Stunden auf 60°C erhitzt. Nach Filtration über Netzen mit einer Porenweite von 125 µm, 40 µm und 5 µm erhielt man erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion 1 mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% (Wassergehalt: 90 Gew.-%). Mittlerer Teilchendurchmesser: 101 nm.

10 Beispiel 2

Herstellung Miniemulsion 2:

In einem Becherglas mit Rührer wurden 2,5 g Polytetrahydrofuran mit einem M_n von 1000 g/mol mit 0,34 g Butandiol-1,4, 0,11 g Trimethylolpropan, 0,12 g n-Hexadecan und 1,67 g Isophorondiisocyanat (IPDI) bei 20°C vermischt. Es wurde eine Mischung von 1,2 g 15 Gew.-% wässriger Lösung von Na-Dodecylsulfat und 26,8 g vollentsalztem Wasser zugegeben und eine Minute lang bei 200 U/min verrührt. Man erhielt eine Makroemulsion. Dann wurde mit Hilfe eines Eisbades auf 0°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 90 Sekunden beschallt. Man erhielt Miniemulsion 2.

Herstellung Primärdispersion 2:

4 g Ruß wurden mit 4,4 g einer 15 Gew.-% wässrigen Lösung von Na-Dodecylsulfat und 22,7 g vollentsalztem Wasser eine Stunde bei 20°C verrührt. Dann wurde mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 2 Minuten bei unter Eiskühlung beschallt. Man erhielt vordispersiertes Pigment 2.

Miniemulsion 2 und vordispersiertes Pigment 2 wurden in einem Becherglas gemischt und über einen Zeitraum von 120 Sekunden unter Eiskühlung beschallt.

Danach wurden 2 Tropfen Dibutylzinndilaurat (DBTL) zugegeben, das Eisbad entfernt und 4 Stunden auf 60°C erhitzt. Nach Filtration über je einem Netz mit Porenweite von 125 µm, 40 µm und 5 µm erhielt man erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion 2 mit einem Feststoffgehalt von 6,2 Gew.-% (Wassergehalt: 93,8 Gew.-%). Mittlerer Teilchendurchmesser: 104 nm.

Beispiel 3

Herstellung Miniemulsion 3:

- 5 In einem Becherglas mit Rührer wurden 1,6 g Polytetrahydrofuran mit einem M_n von 1000 g/mol mit 1,03 g 2,2-Butyl-Ethyl-Propandiol-1,3 und 2,13 g Isophorondiisocyanat (IPDI) bei 20°C vermischt. Es wurde eine Mischung von 0,3 g 28 Gew.-% Lösung eines C_{12} -Alkyl-polyethoxysulfates mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 2,5 und 27,3 g vollentsalztem Wasser zugegeben und eine Minute lang verrührt. Man erhielt eine
- 10 Makroemulsion. Dann wurde mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 90 s unter Eiskühlung beschallt. Man erhielt Miniemulsion 3.

Herstellung Primärdispersion 3:

- 5 4 g Ruß wurden mit 4,4 g einer 15 Gew.-% wässrigen Lösung von Na-Dodecylsulfat und 22,7 g vollentsalztem Wasser eine Stunde bei 20°C verrührt. Dann wurde mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 2 min unter Eiskühlung beschallt. Man erhielt vordispersiertes Pigment 3.
- 20 Miniemulsion 3 und vordispersiertes Pigment 3 wurden in einem Becherglas gemischt und nochmals über einen Zeitraum von 120 Sekunden unter Eiskühlung beschallt.

- 25 Danach wurden 2 Tropfen Dibutylzinndilaurat (DBTL) zugegeben, das Eisbad entfernt und 4 Stunden auf 60°C erhitzt. Nach Filtration über je einem Netz mit einer Porenweite von 125 µm, 40 µm und 5 µm erhielt man erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion 3 mit einem Feststoffgehalt von 5,7 Gew.-% (Wassergehalt: 94,3 Gew.-%). Mittlerer Teilchendurchmesser: 86 nm.

Beispiel 4

Herstellung Miniemulsion 4:

- 35 In einem Becherglas mit Rührer wurden 2,7 g eines Polyesterdiols aus Adipinsäure und Butandiol-1,4 (OH-Zahl:141, bestimmt nach DIN 53240, mit 0,61 g Butandiol-1,4, 0,14g n-Hexadecan und 2,26 g Isophorondiisocyanat (IPDI) bei 20°C vermischt. Es wurde eine Mischung von 1,5g 15 Gew.-% wässriger Lösung von Na-Dodecylsulfat und 25,1 g vollentsalztem Wasser zugegeben und eine Minute lang bei 200 U/min verrührt. Dann wurde mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 60 Sekunden unter Eiskühlung beschallt. Man erhielt Miniemulsion 4.

Herstellung Primärdispersion 4:

- 5 4 g Ruß wurden mit 4,4 g einer 15%igen Lösung von Na-Dodecylsulfat und 22,7 g vollentsalztem Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei 20°C verrührt. Dann wurde mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 2 Minuten unter Eiskühlung beschallt. Man erhielt vordispersiertes Pigment 4.

Miniemulsion 4 und vordispersiertes Pigment 4 wurden gemischt und 3 min unter Eiskühlung beschallt.

10

Danach wurden 2 Tropfen Dibutylzinndilaurat (DBTL) zugegeben, das Eisbad entfernt und über einen Zeitraum von 5 Stunden auf 60°C erhitzt. Nach Filtration über je einem Netz mit einer Porenweite von 125 µm, 40 µm und 5 µm erhielt man erfindungsgemäße wässrige Primärdispersion 4 mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% (Wassergehalt: 90 Gew.-%). Mittlerer Teilchendurchmesser: 127 nm.

15

II. Anwendungsbeispiel

2.1. Formulierung einer Tinte für das Ink-Jet-Verfahren

20

In einem Becherglas wurden durch Verrühren miteinander vermischt:

- 1 g Harnstoff,
3 g Triethylenglykolmono-n-butylether,
25 7 g Polyethylenglykol mit $M_n = 400$ g/mol,
8 g Glycerin,
0,5 g einer 20 Gew.-% Lösung von Benzisothiazolin-3-on in Propylenglykol,
0,1 g ethoxyliertes Trisiloxan der Formel $[(CH_3)_3Si-O]_2-Si(CH_3)-O(CH_2CH_2O)_8-H$
53 g vollentsalztes Wasser.
30 25 g erfindungsgemäße Primärdispersion 4 wurden hinzugefügt. Man erhielt die erfindungsgemäße Tinte II.4 für das Ink-Jet-Verfahren.

Druckversuch mit der erfindungsgemäßen Tinte II.4 für das Ink-Jet-Verfahren:

- 35 Die erfindungsgemäße Tinte wurde mit einem Drucker Epson 3000 720 dpi auf Papier verdruckt. Man erhielt 5 DIN A4 Seiten ohne Verstopfung von Düsen. Die Reibechtheitstests ergaben gute Werte.

Mit Polyadditionsprodukten umhüllte Pigmente, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von wässrigen Primärdispersionen von Polymer-umhülltem Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 10
- (a) wenigstens ein mehrwertiges Isocyanat und
 - (b) wenigstens eine Verbindung mit Isocyanat-reaktiven Gruppen, ausgewählt aus Polyetherolen, Polyesterolen, mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 8 C-Atomen, Polycarbonat-Diolen, Polyhydroxyolefinen, Polyhydroxyurethanen, Polyisobutendiolen, Polysiloxanen mit im Mittel mindestens 2 Hydroxylgruppen pro Molekül und Polyesterdiolen auf Lactonbasis

5

mit Pigment, Wasser und gegebenenfalls einer oder mehreren oberflächenaktiven Substanzen vermischt und (a) und (b) miteinander umgesetzt.